

W 1976 - 02

(3)

FLAME-RETARDANT POLYPHENYLENE ETHER-BASED RESIN COMPOSITION

Patent number: JP2000256551
Publication date: 2000-09-19
Inventor: NAKANO SHINJI; TADA YUJI; YABUHARA TADAO;
KAMESHIMA TAKASHI; NISHIOKA YOICHI; TAKASE
HIROYUKI
Applicant: OTSUKA CHEMICAL CO LTD
Classification:
- international: C08J5/00; C08K3/00; C08K5/3492; C08K5/49;
C08K5/5399; C08K13/02; C08L25/04; C08L71/12;
C08L85/02; C08J5/00; C08K3/00; C08K5/00;
C08K13/00; C08L25/00; C08L71/00; C08L85/00; (IPC1-
7): C08L71/12; C08J5/00; C08K3/00; C08K5/3492;
C08K5/49; C08K5/5399; C08L25/04; C08L85/02
- european:
Application number: JP19990057146 19990304
Priority number(s): JP19990057146 19990304

[Report a data error here](#)**Abstract of JP2000256551**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition which excels in flame-retardancy, contains no halogen, has high melting point and low volatility, and does not lower its mechanical properties, molding processability, etc., by including a specific resin and a crosslinked phosphazene-based flame retardant. **SOLUTION:** This composition is obtained by including (A)100 pts.wt. of a resin comprising (i)1-99 pts.wt. of a polyphenylene ether resin and (ii) 99-1 pts.wt. of a polystyrene-based resin and (B) 1-30 pts.wt. of crosslinked phosphazene-based flame retardant. The component B is preferably such a compound that a compound of formula I (m is 3-25; Ph is phenyl) and/or formula II [X_1 is $N=P(O)OPh$ or the like; Y_1 is $P(OPh)_4$ or the like; n is 3-10,000] is crosslinked with a crosslinking group such as o-phenylene, the crosslinking group interposes between two Os as a result of eliminating the phenyl group of the phosphazene compound, the content of the phenyl groups is 50-99.9% based on the total phenyl groups of the compound(s) of formula I and/or formula II, and there is no free hydroxyl group in the molecule.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-256551

(P2000-256551A)

(43)公開日 平成12年9月19日 (2000.9.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 08 L 71/12		C 08 L 71/12	4 F 071
C 08 J 5/00	C E Z	C 08 J 5/00	C E Z 4 J 002
C 08 K 3/00		C 08 K 3/00	
5/3492		5/3492	
5/49		5/49	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-57146

(22)出願日 平成11年3月4日 (1999.3.4)

(71)出願人 000206901

大塚化学株式会社

大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号

(72)発明者 中野 真司

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化
学株式会社徳島研究所内

(72)発明者 多田 祐二

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化
学株式会社徳島研究所内

(74)代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外9名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 本発明は、燃焼性の高いポリスチレン系樹脂の含有率の高いポリフェニレンエーテル系樹脂であっても、ハロゲンを含まず、高融点、低揮発性で且つ機械的特性、成形加工性等の樹脂本来の特性を低下させず、混練時のブロッキングや滲みだし等の問題がなく、燃焼中にドリッピングを起こさない樹脂組成物を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明の難燃性樹脂組成物は、(A)ポリフェニレンエーテル樹脂1~99重量部及びポリスチレン系樹脂99~1重量部からなる樹脂100重量部に対して、(B)架橋ホスファゼン系難燃剤を1~30重量部が配合された難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) ポリフェニレンエーテル樹脂1~9重量部及びポリスチレン系樹脂9~1重量部からなる樹脂100重量部に対して、(B) 架橋ホスファゼン系難燃剤1~30重量部を配合したことを特徴とする難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物。

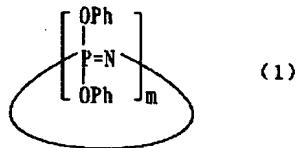
【請求項2】(A) 成分の樹脂100重量部に対して、(C) トリアジン骨格含有化合物を30重量部以下配合した請求項1に記載の難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物。

【請求項3】(A) 成分の樹脂100重量部に対して、(D) 無機質充填剤を50重量部以下配合した請求項1又は請求項2に記載の難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物。

【請求項4】(A) 成分の樹脂100重量部に対して、(E) ハロゲンを含有しない有機リン化合物を30重量部以下配合した請求項1、請求項2又は請求項3に記載の難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物。

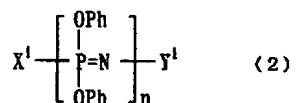
【請求項5】(B) 成分の架橋ホスファゼン系難燃剤が、一般式(1)

【化1】



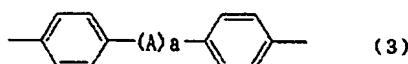
〔式中mは3~25の整数を示す。Phはフェニル基を示す。〕で表される環状フェノキシホスファゼン及び一般式(2)

【化2】



〔式中X¹は基-N=P(OPh)₃又は基-N=P(OOPh)示し、Y¹は基-P(OPh)₄又は基-P(O)(OPh)₂を示す。nは3~10000の整数を示す。Phは前記に同じ。〕で表される直鎖状フェノキシホスファゼンからなる群より選ばれる少なくとも1種のホスファゼン化合物が、o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基及び一般式(3)

【化3】



〔式中Aは-C(CH₃)₂-、-SO₂-、-S-又は-O-を示す。aは0又は1を示す。〕で表されるビスフェニレン基からなる群より選ばれる少なくとも1種の架橋基により架橋されてなる化合物であって、(a)該架橋基はホスファゼン化合物のフェニル基が脱離した2個の酸素原子間に介在し、(b)フェニル基の含有割合

が上記ホスファゼン化合物(1)及び/又は(2)中の全フェニル基の総数を基準に50~99.9%であり、且つ(c)分子内にフリーの水酸基を有していない架橋フェノキシホスファゼン化合物である請求項1、請求項2、請求項3又は請求項4に記載の難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物。

【請求項6】請求項1、請求項2、請求項3、請求項4又は請求項5に記載の難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を成形して得ることができる難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物及び難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリフェニレンエーテル系樹脂は、その優れた機械特性、電気特性、耐熱性等の特性から自動車部品、電器・電子製品、OA機器、事務機器及び通信機器等の用途に使用されている。これらの用途では、内部部品の発熱発火等の問題から樹脂の難燃化が必要とされている。

【0003】ポリフェニレンエーテル系樹脂に難燃性を付与するためには、樹脂成形前に難燃剤を添加する方法が一般的である。難燃剤としては、無機水酸化物、有機ハロゲン化合物、ハロゲン含有有機リン化合物、赤リン、有機リン酸エステル類、ホスファゼン系化合物等が知られている。

【0004】しかしながら、有機ハロゲン化合物、ハロゲン含有有機リン化合物等のハロゲン含有化合物は、難燃効果は優れているが、樹脂成形時に熱分解してハロゲン化水素を発生し、金型の腐食や樹脂の劣化及び着色を惹起する。加えて焼却、火災等により樹脂が燃焼する際にはハロゲン化水素等の生物に対する有害ガスや煙、更にはダイオキシンを発生し環境汚染を引き起こす問題点を有している。ハロゲン含有化合物は三酸化アンチモンと共に使用することで、難燃性が著しく向上することから、一般に三酸化アンチモンを難燃助剤として使用している。しかし、三酸化アンチモンは発ガン性化合物の疑いがあることから、ハロゲン含有化合物との併用には問題がある。

【0005】一方、ハロゲンを含まない難燃剤は、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の無機水酸化物、赤リン、有機リン酸エステル類、ホスファゼン系化合物等である。しかし、無機水酸化物は、熱分解で生じる水により難燃性が発現されるため、難燃効果が低く、そのために多量に添加しなければならないが、多量添加することにより、樹脂本来の特性が損なわれるという欠点がある。赤リンは難燃効果は高いが、樹脂組成物が赤く着色する欠点を有している。有機リン酸エステル類は

比較的良好な難燃効果が得られることから広く用いられており、代表的なものとしてトリフェニルホスフェート（T P P）、レゾルシノールビス（ジフェニルホスフェート）（R D P P）等が知られている（特公昭53-418号公報、特開昭53-73248号公報記載）。しかしながら、これらの有機リン酸エステル類は液体もしくは低融点固体であるため、揮発性が高く、樹脂の耐熱性を大きく低下させたり、混練時のブロッキングや滲みだし（ジューシング）等の問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】特公平3-73590号公報には、ポリフェニレンエーテル系樹脂にホスファゼン系化合物を配合したポリフェニレンエーテル系樹脂組成物が記載されている。該公報では、ホスファゼン系化合物の配合により、ポリフェニレンエーテル又はこれとポリスチレン系樹脂とを樹脂成分とする組成物の耐熱性の低下が効果的に抑制されると共に、リン酸エステル類よりも優れた難燃性付与が達成されることが開示されている。しかしながら、該公報に記載の技術では、ポリフェニレンエーテルとポリスチレン系樹脂とを樹脂成分とする組成物において、ポリスチレン系樹脂の含有率が高い樹脂組成物（例えばポリスチレン系樹脂の含有率が30～90重量%である樹脂組成物）に、優れたUL-94に規定される難燃性試験において難燃性評価V-Oを達成する高度な難燃性難燃性を付与することはできない。

【0007】また、特開平7-216235号公報には、熱可塑性樹脂に(1)ホスファゼン系化合物並びに(2)シアヌール酸又はイソシアヌール酸とメラミン化合物との塩を難燃剤として配合した難燃性樹脂組成物が記載されている。該公報では、樹脂組成物はハロゲン化水素等の揮発成分を発生せず、また高い難燃性、機械特性、耐加水分解性を有することが記載されている。しかしながら、該公報には、比較的難燃化しやすいポリフェニレンオキシド樹脂（PPO、即ちポリフェニレンエーテル（PPE）樹脂）を難燃化した具体的記載はあるが、難燃化が極めて難しいとされているポリスチレン系樹脂を配合した変性PPE樹脂を難燃化した具体的記載はない。本発明者が、実際にポリスチレン系樹脂の含有率の高い変性PPE樹脂（ポリスチレン系樹脂の含有率：30～90重量%）に上記難燃剤を配合した場合、燃焼中にドリッピングが起こり、該変性PPE樹脂に充分な難燃性（UL-94に規定される難燃性試験において難燃性評価V-Oを達成する高度な難燃性）を付与することは不可能であった。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく銳意研究を行った結果、ポリフェニレンエーテル樹脂及びポリスチレン系樹脂からなる樹脂に架橋ホスファゼン系難燃剤を配合することにより、該樹脂に充

分な難燃性を付与できることを見い出した。また、本発明者は、ポリフェニレンエーテル樹脂及びポリスチレン系樹脂からなる樹脂に架橋ホスファゼン系難燃剤及びトリアジン骨格含有化合物を配合することにより、該樹脂により一層高度な難燃性を付与できることを見い出した。

【0009】本発明によれば、（A）ポリフェニレンエーテル樹脂1～99重量部及びポリスチレン系樹脂99～1重量部からなる樹脂100重量部に対して、（B）架橋ホスファゼン系難燃剤を1～30重量部を配合したことを特徴とする難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物が提供される。

【0010】また、本発明によれば、（A）ポリフェニレンエーテル樹脂1～99重量部及びポリスチレン系樹脂99～1重量部からなる樹脂100重量部に対して、（B）架橋ホスファゼン系難燃剤を1～30重量部を配合した組成物に、更に（C）成分の樹脂100重量部に対して（C）トリアジン骨格含有化合物を30重量部以下配合した難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物が提供される。

【0011】また、本発明によれば、上記難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物に、更に（D）無機質充填剤を50重量部以下及び／又は（E）ハロゲンを含有しない有機リン化合物を30重量部以下配合された難燃性樹脂組成物が提供される。

【0012】更に、本発明によれば、上記各種の難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を成形して得ることのできる難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂成形体が提供される。

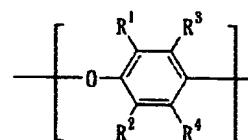
【0013】本発明によれば、燃焼性の高いポリスチレン系樹脂の含有率の高いポリフェニレンエーテル系樹脂であっても、ハロゲンを含まず、高融点、低揮発性で且つ機械的特性、成形加工性等の樹脂本来の特性を低下させず、混練時のブロッキングや滲みだし等の問題がなく、燃焼中にドリッピングを起こさず、UL-94に規定される難燃性試験において難燃性評価V-Oを達成する高度な難燃性を備えた樹脂組成物と/orすることができる。

【0014】

【発明の実施の形態】【樹脂成分】本発明の（A）成分であるポリフェニレンエーテル樹脂は、例えば下記一般式

【0015】

【化4】



【0016】〔式中R¹、R²、R³及びR⁴は、同一又は

異なって、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を示す。】で表される構造単位からなる重合体である。本発明のポリフェニレンエーテル樹脂は、上記構造単位が1種からなる単独重合体であってもよいし、上記構造単位の2種以上からなる共重合体であってもよい。

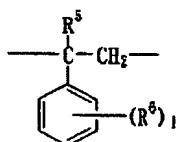
【0017】このようなポリフェニレンエーテル樹脂の具体的な例としては、例えばポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジエチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジプロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-プロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-プロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールの共重合体、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリエチルフェノールの共重合体、2, 6-ジエチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールの共重合体等が挙げられ、その中でポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)が特に好ましい。

【0018】これらポリフェニレンエーテル樹脂は、例えば第4版「実験化学講座」第28巻 高分子合成 第182頁に記載の実験法に従い容易に合成され得る。

【0019】本発明の他の一つの(A)成分であるポリスチレン系樹脂は、例えば下記一般式

【0020】

【化5】



【0021】〔式中R⁵は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を示す。R⁶はハロゲン原子又は炭素数1～3のアルキル基を示す。1は0又は1～3の整数を示す。〕で表される構造単位をその重合体中に少なくとも25重量%以上含有する樹脂である。

【0022】このようなポリスチレン系樹脂の具体的な例としては、ポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン(耐衝撃性ポリスチレン)、スチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー等を挙げることができる。その中で耐衝撃性ポリスチレンが好適に用いられる。本発明のポリスチレン系樹脂には、ポリブタジエン-スチレン共重合体ゴム、EPM等のゴム成分で変性されたゴム変性ポリスチレンが含まれる。

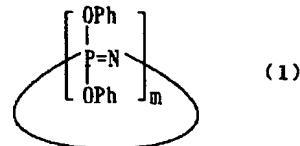
【0023】ポリフェニレンエーテルとポリスチレン系樹脂の配合割合は、通常、ポリフェニレンエーテル樹脂

が1～99重量部に対して、ポリスチレン系樹脂が99～1重量部である。

【0024】〔架橋ホスファゼン系難燃剤〕本発明の(B)成分である架橋ホスファゼン系難燃剤としては、例えば一般式(1)

【0025】

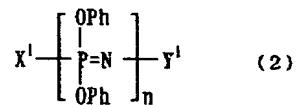
【化6】



【0026】〔式中mは3～25の整数を示す。Phはフェニル基を示す。〕で表される環状フェノキシホスファゼン及び一般式(2)

【0027】

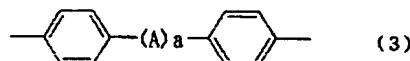
【化7】



【0028】〔式中X¹は基-N=P(OPh)₃又は基-N=P(O)OPhを示し、Y¹は基-P(OPh)₄又は基-P(O)(OPh)₂を示す。nは3～1000の整数を示す。Phは前記に同じ。〕で表される直鎖状フェノキシホスファゼンからなる群より選ばれる少なくとも1種のホスファゼン化合物が、o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基及び一般式(3)

【0029】

【化8】

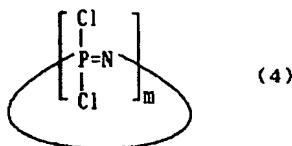


【0030】〔式中Aは-C(CH₃)₂-、-SO₂-、-S-又は-O-を示す。aは0又は1を示す。〕で表されるビスフェニレン基からなる群より選ばれる少なくとも1種の架橋基により架橋されてなる化合物であって、(a)該架橋基はホスファゼン化合物のフェニル基が脱離した2個の酸素原子間に介在し、(b)フェニル基の含有割合が上記ホスファゼン化合物(1)及び(2)中の全フェニル基の総数を基準に50～99.9%であり、且つ(c)分子内にフリーの水酸基を有していない架橋フェノキシホスファゼン化合物等を挙げることができる。上記一般式(2)においては、nが3～1000の整数が好ましい。

【0031】本発明によれば、一般式(4)

【0032】

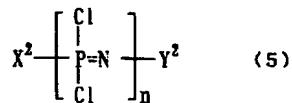
【化9】



【0033】〔式中mは前記に同じ。〕で表される環状ジクロルホスファゼン及び一般式(5)

【0034】

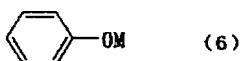
【化10】



【0035】〔式中X²は基-N=PC₁₃又は基-N=P(O)C₁を示し、Y²は基-PC₁₄又は基-P(O)C₁₂を示す。nは前記に同じ。〕で表される直鎖状ジクロルホスファゼンからなる群より選ばれる少なくとも1種のジクロルホスファゼン化合物に、一般式(6)

【0036】

【化11】



【0037】〔式中Mはアルカリ金属を示す。〕で表されるアルカリ金属フェノラートと、一般式(7)

【0038】

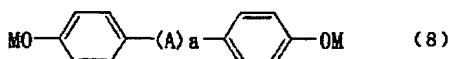
【化12】



【0039】〔式中Mは前記に同じ。〕で表されるアルカリ金属ジフェノラート及び一般式(8)

【0040】

【化13】



【0041】〔式中A、a及びMは前記に同じ。〕で表されるアルカリ金属ジフェノラートからなる群より選ばれる少なくとも1種のジフェノラートとの混合物を反応させ、次いで得られる化合物に上記アルカリ金属フェノラートを更に反応させることにより製造される。

【0042】即ち、本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物は、上記一般式(4)で表される環状ジクロルホスファゼン及び一般式(5)で表される直鎖状ジクロルホスファゼンからなる群より選ばれる少なくとも1種のジクロルホスファゼン化合物に、一般式(6)で表されるアルカリ金属フェノラートと、一般式(7)で表されるアルカリ金属ジフェノラート及び一般式(8)で表されるアルカリ金属ジフェノラートからなる群より選ばれる少なくとも1種のジフェノラートとの混合物を反応

させ（第一工程）、次いで得られる化合物に上記アルカリ金属フェノラートを更に反応させる（第二工程）ことにより製造される。

【0043】本発明者の研究によれば、一般式(7)及び一般式(8)で表されるアルカリ金属ジフェノラートのジクロルホスファゼン化合物に対する反応性が、一般式(6)で表されるアルカリ金属フェノラートのそれと比べ極端に低いことが判明した。より具体的には、ジクロルホスファゼン化合物と一般式(6)で表されるアルカリ金属フェノラートとを混合加熱すると、塩素原子がフェノキシ基に置換したフェノキシホスファゼンが生成するが、ジクロルホスファゼン化合物と一般式(7)及び/又は一般式(8)で表されるアルカリ金属ジフェノラートとを混合加熱しても置換反応は殆ど起らない。これは、アルカリ金属ジフェノラートの溶媒への溶解性が極端に低く、反応系で完全に分離することが一因になっていると考えられる。

【0044】従って、例えば特開昭51-47042号公報に記載されている方法、即ちジクロルホスファゼン化合物にアルカリ金属フェノラートを反応させ、次いでアルカリ金属ジフェノラートを反応させる方法では、アルカリ金属フェノラートとの反応後に残存する塩素原子をアルカリ金属ジフェノラートで完全に置換することは非常に困難であり、仮にアルカリ金属ジフェノラートの一方のOM基がジクロルホスファゼン化合物中の塩素原子と反応したとしても、残った片端のOM基が他の塩素原子と反応し難くなり、このOM基がOH基に変換され、結果として水酸基が残存したホスファゼン化合物が生成する。

【0045】これに対し本発明によれば、ジクロルホスファゼン化合物にアルカリ金属フェノラートとアルカリ金属ジフェノラートとの混合物を反応させ、次いで得られる化合物に更にアルカリ金属フェノラートを反応させるという特定の構成を採用することにより、フリーの水酸基を分子内に残存させることなく、アルカリ金属ジフェノラートの両OM基のMが脱離して、二つの酸素原子がジクロルホスファゼン化合物中のリン原子に結合し、架橋された（即ち分子量が増加した）フェノキシホスファゼン化合物が製造される。

【0046】本発明の製造法において、原料の一つとして使用される、一般式(4)及び一般式(5)で表されるジクロルホスファゼン化合物は、例えば、特開昭57-87427号公報、特公昭58-19604号公報、特公昭61-1363号公報、特公昭62-20124号公報等に記載の公知の方法に従って製造できる。その一例を示せば、まずクロルベンゼン中で、塩化アンモニウムと五塩化リン（又は塩化アンモニウムと三塩化リンと塩素）とを、120～130℃程度で反応させて、脱塩酸化することで製造できる。

【0047】一般式(6)で表されるアルカリ金属フェ

ノラートとしては、従来公知のものを広く使用でき、例えばナトリウムフェノラート、カリウムフェノラート、リチウムフェノラート等を挙げることができる。これらアルカリ金属フェノラートは1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。

【0048】一般式(7)で表されるアルカリ金属ジフェノラートにおいて、2つの基-O M (Mは上記に同じ)は、オルト、メタ又はパラのいずれの位置関係にあってもよい。該アルカリ金属ジフェノラートの具体例としては、例えば、レゾルシノール、ハイドロキノン、カテコール等のアルカリ金属塩を挙げができる。これらの中でも、ナトリウム塩及びリチウム塩が好ましい。該アルカリ金属ジフェノラートは、1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。

【0049】一般式(8)で表されるアルカリ金属ジフェノラートとしては、例えば、4, 4'-イソプロピデンジフェノール(ビスフェノール-A)、4, 4'-スルホニルジフェノール(ビスフェノール-S)、4, 4'-チオジフェノール、4, 4'-オキシジフェノール、4, 4'-ジフェノール等のアルカリ金属塩等を挙げができる。これらの中でも、ナトリウム塩及びリチウム塩が好ましい。該アルカリ金属ジフェノラートは、1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。

【0050】本発明では、一般式(7)で表されるアルカリ金属ジフェノラート及び一般式(8)で表されるアルカリ金属ジフェノラートをそれぞれ単独で使用してもよいし、これらを混合して使用してもよい。

【0051】本発明の製造法の第一工程においては、ジクロルホスファゼン化合物中の塩素原子がアルカリ金属フェノラート及びアルカリ金属ジフェノラートとの反応により全て消費されないように、即ちジクロルホスファゼン化合物中の塩素原子がアルカリ金属フェノラート及びアルカリ金属ジフェノラートとの反応によっても尚残存しているように、アルカリ金属フェノラート及びアルカリ金属ジフェノラートの使用量を調節することが望ましい。これにより、アルカリ金属ジフェノラートの両-O M基(Mは前記に同じ)がジクロルホスファゼン化合物のリン原子に結合する。第一工程では、アルカリ金属フェノラート及びアルカリ金属ジフェノラートの使用量は、ジクロルホスファゼン化合物の塩素量を基準にして、両フェノラートの合計量で通常0.05~0.9当量程度、好ましくは0.1~0.8当量程度とすればよい。

【0052】本発明の製造法の第二工程においては、上記第一工程で生成する化合物中の塩素原子及びフリーの水酸基が全てアルカリ金属フェノラートとの反応によって全て消費されるように、アルカリ金属フェノラートの使用量を調節することが望ましい。本発明では、アルカリ金属フェノラートの使用量は、ジクロルホスファゼン化合物の塩素量を基準にして、通常1~1.5当量程

度、好ましくは1~1.2当量程度とすればよい。

【0053】本発明では、アルカリ金属フェノラート(第一工程及び第二工程で用いる合計量)とアルカリ金属ジフェノラートとの使用割合(アルカリ金属ジフェノラート/アルカリ金属フェノラート、モル比)は、通常1/2000~1/4程度、好ましくは1/20~1/6とすればよい。

【0054】第一工程及び第二工程の反応は、各々通常室温~150°C程度、好ましくは80~140°C程度の温度下に行われ、通常1~12時間程度、好ましくは3~7時間程度で終了する。第一工程及び第二工程の反応は、いずれも、通常ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素等の有機溶媒中に行われる。

【0055】上記反応により製造される本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物は、例えば、洗浄、済過、乾燥等の通常の単離方法に従い、反応混合物から容易に単離、精製できる。

【0056】本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物は、分解温度が250~350°Cの範囲内にある。

【0057】また、本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物中のフェニル基の含有割合は、一般式(1)の環状フェノキシホスファゼン及び/又は一般式(2)の直鎖状フェノキシホスファゼン中の全フェニル基の総数を基準に50~99.9%であり、好ましくは70~90%である。

【0058】尚、一般式(2)における末端基X¹及びY¹は反応条件等により変化し、通常の反応条件で、例えば非水の系で温和な反応を行った場合には、X¹が-N=P(OPh)₃、Y¹が-P(OPh)₄の構造となり、水分もしくはアルカリ金属水酸化物が反応系に存在するような反応条件で又は転移反応が生じるような過酷な反応条件で反応を行った場合には、X¹が-N=P(OPh)₃、Y¹が-P(OPh)₄の構造の他に、X¹が-N=P(O)OPh、Y¹が-P(O)(OPh)₂の構造のものが混在する状態となる。

【0059】本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物は、難燃剤として有用である。

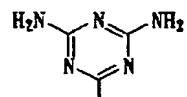
【0060】本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物からなる難燃剤は、ハロゲンを含まず、従って樹脂成型時に熱分解してハロゲン化水素を発生し金型の腐食や樹脂の劣化及び着色を惹起することなく、また火災等により樹脂が燃焼する際にはハロゲン化水素等の生物に対する有害ガスや煙を発生することはない。また本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物は、揮発性が低く、樹脂の成形温度を低下させることはなく、また混練時のブロッキングや滲みだし(ジューシング)、燃焼時のドリッピング等の問題が生じることはない。

【0061】更に、本発明の架橋フェノキシホスファゼ

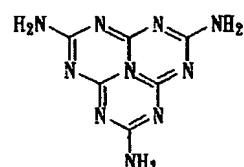
ン化合物からなる難燃剤は、樹脂の分子量を低下させることなく、難燃剤の配合によって耐衝撃性等の機械的特性、耐熱性、成形加工性等の樹脂本来の特性を低下させることが少ない。

【0062】[トリアジン骨格含有化合物] 本発明の(C)成分であるトリアジン骨格含有化合物は、ホスファゼン系難燃剤と共に使用し、難燃性をより一層向上させるための成分(難燃助剤)である。

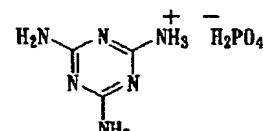
【0063】本発明において、トリアジン骨格含有化合物としては、分子内にトリアジン骨格を含有している化合物である限り、従来公知のものを広く使用できる。ト



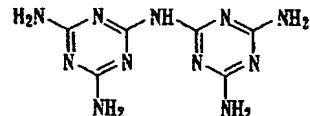
(9)



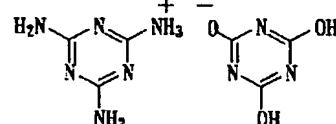
(11)



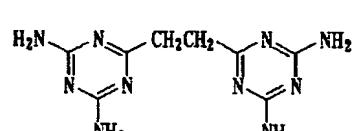
(13)



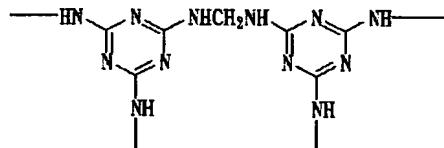
(10)



(12)



(14)



(15)

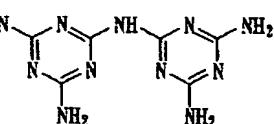
【0065】[難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物] 本発明の難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物中に配合される(B)成分の架橋ホスファゼン系難燃剤の配合量は、(A)成分であるポリフェニレンエーテル樹脂1~99重量部及びポリスチレン系樹脂99~1重量部からなる樹脂100重量部に対して1~30重量部である。

【0066】また、本発明の難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物中に配合される(C)成分のトリアジン骨格含有化合物の配合量は、(A)成分であるポリフェニレンエーテル樹脂1~99重量部及びポリスチレン系樹脂99~1重量部からなる樹脂100重量部に対して30重量部以下である。即ち、(C)成分のトリアジン骨格含有化合物が更に配合された本発明の難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物は、(A)成分である

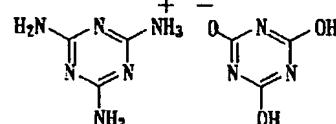
トリアジン骨格含有化合物の具体例としては、例えばメラミン(下記式(9))、メラム(下記式(10))、メレム(下記式(11))、メロン(メレム3分子から3分子の脱アンモニアによる生成物)、メラミン・シアヌレート(下記式(12))、リン酸メラミン(下記式(13))、サクシノグアナミン(下記式(14))、メラミン樹脂(下記式(15))等を挙げることができるが、耐揮発性、分散性の観点から特にメラミン・シアヌレートが好ましい。

【0064】

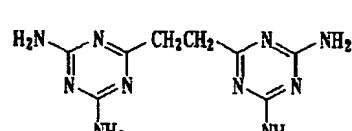
【化14】



(9)

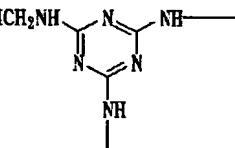


(10)



(12)

(14)



(15)

ポリフェニレンエーテル樹脂1~99重量部及びポリスチレン系樹脂99~1重量部からなる樹脂100重量部、(B)成分の架橋ホスファゼン系難燃剤1~30重量部並びに(C)成分のトリアジン骨格含有化合物30重量部以下、好ましくは0.1~30重量部からなっている。

【0067】本発明の難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の特に好ましい組成は、(A)成分であるポリフェニレンエーテル樹脂1~70重量部及びポリスチレン系樹脂99~30重量部からなる樹脂100重量部、(B)成分の架橋ホスファゼン系難燃剤1~30重量部並びに(C)成分のトリアジン骨格含有化合物30重量部以下、好ましくは0.1~30重量部である。

【0068】[無機質充填剤] 本発明の難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物には、樹脂の機械的物性を

向上させるため及び／又はドリッピング防止性をより一層向上させるために、無機質充填剤を配合することができる。

【0069】無機質充填剤としては従来公知の樹脂充填剤を広く使用でき、例えば、マイカ、カオリン、タルク、シリカ、クレー、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、珪酸カルシウム、酸化チタン、硝子ビーズ、硝子バルーン、硝子フレーク、ガラス纖維、纖維状チタン酸アルカリ金属（チタン酸カリウム纖維等）、纖維状ホウ酸遷移金属塩（ホウ酸アルミニウム纖維等）、纖維状ホウ酸アルカリ土類金属塩（ホウ酸マグネシウム纖維等）、酸化亜鉛ウィスカー、酸化チタンウィスカー、酸化マグネシウムウィスカー、石膏ウィスカー、珪酸アルミニウム（鉱物名ムライト）ウィスカー、珪酸カルシウム（鉱物名ワラストナイト）ウィスcker、炭化珪素ウィスcker、炭化チタンウィスcker、窒化珪素ウィスcker、窒化チタンウィスcker、炭素纖維、アルミナ纖維、アルミナーシリカ纖維、ジルコニア纖維、石英纖維等を挙げることができる。

【0070】これら無機質充填剤の中でも、纖維状チタン酸アルカリ金属、纖維状ホウ酸遷移金属塩、纖維状ホウ酸アルカリ土類金属塩、酸化亜鉛ウィスcker、酸化チタンウィスcker、酸化マグネシウムウィスcker、珪酸アルミニウムウィスcker、珪酸カルシウムウィスcker、炭化珪素ウィスcker、炭化チタンウィスcker、窒化珪素ウィスcker、窒化チタンウィスcker等の纖維状物やマイカ等の形状異方性を有するものが好ましく、纖維状チタン酸アルカリ金属、纖維状ホウ酸遷移金属塩、纖維状ホウ酸アルカリ土類金属塩、酸化チタンウィスcker、珪酸カルシウムウィスcker等が特に好ましい。

【0071】これらの無機質充填剤は、1種を単独で使用でき、又は2種以上を併用できる。

【0072】これらの無機充填剤の中でも、ウィスcker類やマイカ等の形状異方性を有するものを好ましく使用できる。

【0073】ポリフェニレンエーテル系樹脂に対する無機質充填剤の配合割合としては、特に限定されるものではないが、機械的物性の向上と難燃性能の向上のバランスを考慮すると、通常ポリフェニレンエーテル系樹脂10重量部当たり50重量部以下、好ましくは1～50重量部とするのがよい。

【0074】[ハロゲンを含有しない有機リン化合物]本発明の難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物には、その難燃性をより一層向上させるために、ハロゲンを含有しない有機リン化合物（以下「ハロゲンフリー有機リン化合物」という）を配合することもできる。

【0075】従来、ハロゲンフリー有機リン化合物が樹脂等のマトリックスの難燃性を向上させることは公知である。しかしながら、本発明者は、本発明において使用する架橋ホスファゼン系難燃剤とハロゲンフリー有機リ

ン化合物とを併用した場合には、相乗効果が発現され、難燃効果が著しく高められることを見い出した。

【0076】ハロゲンフリー有機リン化合物としては、従来公知のものを広く使用できる。例えば特公平6-19003号公報、特開平2-115262号公報、特開平5-1079号公報、特開平6-322277号公報、米国特許第5122556号明細書等に記載のものを挙げることができる。

【0077】より具体的には、例えばトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクロレジルホスフェート、トリキシリルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシリルジフェニルホスフェート、トリルジキシリルホスフェート、トリス（ノリルフェニル）ホスフェート、（2-エチルヘキシル）ジフェニルホスフェート等のリン酸エステル、レゾルシノールジフェニルホスフェート、ハイドロキノンジフェニルホスフェート等の水酸基含有リン酸エステル、1, 3-フェニレンビス（2, 6-ジキシリルホスフェート）、レゾルシノールビス（ジフェニルホスフェート）、ハイドロキノンビス（ジフェニルホスフェート）、ビスフェノール-Aビス（ジフェニルホスフェート）、ビスフェノール-Sビス（ジフェニルホスフェート）、レゾルシノールビス（ジキシリルホスフェート）、ハイドロキノンビス（ジキシリルホスフェート）、ビスフェノール-Aビス（ジトリルホスフェート）、ビスフェノール-Aビス（ジキシリルホスフェート）、ビスフェノール-Sビス（ジキシリルホスフェート）等の縮合リン酸エステル化合物、トリラウリルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリフェニルホスフィンオキシド、トリトリルホスフィンオキシド等のホスフィン又はホスフィンオキシド化合物等を挙げができる。

【0078】これらハロゲンフリー有機リン化合物の中でも、トリフェニルホスフェート、トリクロレジルホスフェート、トリキシリルホスフェート、1, 3-フェニレンビス（2, 6-ジキシリルホスフェート）、レゾルシノールビス（ジフェニルホスフェート）、ハイドロキノンビス（ジフェニルホスフェート）、ビスフェノール-Aビス（ジフェニルホスフェート）、レゾルシノールビス（ジキシリルホスフェート）、ハイドロキノンビス（ジキシリルホスフェート）、ビスフェノール-Aビス（ジトリルホスフェート）等の縮合リン酸エステル化合物、トリフェニルホスフィンオキシド、トリトリルホスフィンオキシド等のホスフィンオキシド化合物等が好ましく、特にトリフェニルホスフェート、1, 3-フェニレンビス（2, 6-ジキシリルホスフェート）、レゾルシノールビス（ジフェニルホスフェート）、レゾルシノールビス（ジキシリルホスフェート）、トリフェニルホスフィンオキシド等が好ましい。

【0079】ハロゲンフリー有機リン化合物は、1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。

【0080】ポリフェニレンエーテル系樹脂に対するハロゲンフリー有機リン化合物の配合割合としては、特に限定されるものではないが、機械的物性の向上と難燃性能の向上のバランスを考慮すると、通常ポリフェニレンエーテル系樹脂100重量部当たり50重量部以下、好ましくは30重量部以下、より好ましくは1～30重量部とするのがよい。

【0081】【各種添加剤】本発明の難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物は、塩素、臭素等のハロゲンを含有する化合物を難燃化成分として使用せずに、優れた難燃効果を発現する樹脂組成物であるが、通常用いられる公知の難燃化のための添加剤を、その優れた効果を損なわない範囲で適宜組合せて添加することもできる。

【0082】難燃化のための添加剤は、通常、難燃化効果を発現するものであれば特に制限はなく、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化鉄、酸化モリブデン、酸化銅、二酸化マンガン等の金属酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニア、シュウ酸処理した水酸化アルミニウム、ニッケル化合物で処理した水酸化マグネシウム等の金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム等のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩、塩素化パラフィン、パークロロシクロペンタデカン、テトラブロモビスフェノールA、エポキシ樹脂、ビス(トリブロモフェノキシ)エタン、ビス(テトラブロムフタルイミノ)エタン等の有機塩素化合物又は有機臭素化合物、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム等のアンチモン化合物、赤リン、ハロゲン含有リン酸エステル化合物、ハロゲン含有縮合リン酸エステル化合物又はホスホン酸エステル化合物、スルファミン酸グアニジン、硫酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム、アルキルアミンリン酸塩等の窒素含有化合物、硼酸亜鉛、メタ硼酸バリウム、硼酸アンモニウム等の硼素化合物、シリコーンポリマー、シリカ等の珪素化合物、熱膨脹性のグラファイト等を挙げることができる。

【0083】これらの難燃化のための添加剤は、1種を単独で使用でき、又は2種以上を併用できる。

【0084】更に、本発明難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物には、その優れた特性を損なわない範囲で、従来から公知の各種樹脂添加剤を適宜組合せて配合することができる。樹脂添加剤としては、例えば、上記以外の難燃剤、ポリ四フッ化エチレン樹脂(PTFE)等のドリップ防止剤(滴下防止剤)、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、遮光剤、金属不活性剤、消光剤、耐熱安定剤、潤滑剤、離型剤、着色剤、帯電防止剤、老化防止剤、可塑剤、衝撃強度改良剤、相溶化剤等を挙げることができる。また、防疊性、防黴性、抗菌性、或い

はその他の機能性を付与する目的で、従来公知の各種添加剤を更に配合してもよい。

【0085】【本発明難燃性樹脂組成物の製造】本発明の難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物は、ポリフェニレンエーテル系樹脂に上記架橋ホスファゼン系難燃剤及び必要に応じてトリアジン骨格含有化合物、無機質充填剤、ハロゲンフリー有機リン化合物、難燃化のための各種添加剤、その他の添加剤の所定量又は適量を秤量して添加し、公知の方法で混合、混練することにより得ることができる。例えば、粉末、ビーズ、フレーク又はペレット状の各成分の混合物を、1軸押出機、2軸押出機等の押出機、バンパリーミキサー、加圧ニーダー、2本ロール等の混練機等を用いて混練することにより本発明の樹脂組成物を得ることができる。また、液体を配合する必要のある場合には、公知の液体注入装置を用い、上記の押出機又は混練機等で混練することができる。

【0086】【本発明難燃性樹脂成形体】本発明の難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を成形することにより、難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂成形体を得ることができる。例えば、プレス成形、射出成形、押出成形等の従来公知の成形手段より、樹脂板、シート、フィルム、異形品等の種々の形状の押出成形品を製造できることは勿論であり、また共押出混練機等を用いて、二層乃至三層構造の樹脂板を製造することも可能である。

【0087】このようにして得られる本発明の難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物及び難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂成形体は、電気・電子・通信、農林水産、鉱業、建設、食品、繊維、衣類、医療、石炭、石油、ゴム、皮革、自動車、精密機器、木材、家具、印刷、楽器等の幅広い産業分野に使用できる。

【0088】より具体的には、本発明の難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物及び難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂成形体は、プリンター、パソコン、ワープロ、キーボード、PDA(小型情報端末機)、電話機、ファクシミリ、複写機、ECR(電子式金銭登録機)、電卓、電子手帳、電子辞書、カード、ホルダー、文具等の事務・OA機器、洗濯機、冷蔵庫、掃除機、電子レンジ、照明器具、ゲーム機、アイロン、炬燵等の家電機器、TV、VTR、ビデオカメラ、ラジカセ、テープレコーダー、ミニディスク、CDプレイヤー、スピーカー、液晶ディスプレイ等のAV機器、コネクター、リレー、コンデンサー、スイッチ、プリント基板、コイルボビン、半導体封止材料、電線、ケーブル、トランジス、偏向ヨーク、分電盤、時計等の電気・電子部品及び通信機器、自動車、車両、船舶、航空機等の部品及び建築用材料等の用途に使用される。

【0089】

【実施例】以下に合成例、実施例、比較例及び参考例を

挙げ、本発明を更に詳しく説明する。以下において、「部」と「%」とあるのは、それぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。また、「-Ph」及び「-Ph-」とあるのは、それぞれ「フェニル基」及び「フェニレン基」を意味する。更に、実施例等中の各種評価は、次のようにして測定した値である。

【0090】1. 熱変形温度：ASTM D-648に準じ、荷重 18.6 kg f/cm^2 で測定し、耐熱性の指標とした。

【0091】2. 難燃性：UL-94の試験法 (Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances UL94, Fourth Edition) に基づき、厚さ $1/16$ インチ、長さ5インチ、幅0.5インチの試験片を用い評価試験を実施した。評価基準を以下に示す。

V-0：下記(A)～(E)の条件を全て満たす。

(A) 1セット5個のどの試験片も接炎後のフレイミング(炎をあげて燃え続ける)は10秒以下。

(B) 1セット5個の試験片に2回づつ、合計10回の接炎後のフレイミング合計は50秒以内。

(C) 1セット5個のどの試験片もクランプまでフレイミングしない。

(D) 1セット5個のどの試験片も 30.5 mm 下の綿を発火するフレイミング粒を滴下しない。

(E) 1セット5個のどの試験片も2回目の接炎後、グローイング(炎をあげて燃えないが、赤熱した火種として残る)は30秒以内。

V-1：下記(A)～(E)の条件を全て満たす。

(A) 1セット5個のどの試験片も接炎後のフレイミングは30秒以内。

(B) 1セット5個の試験片に2回づつ、合計10回の接炎後のフレイミング合計は250秒以内。

(C) 及び(D)はV-0に同じ。

(E) 1セット5個のどの試験片も2回目の接炎後、グローイングは60秒以内。

V-2：下記(A)～(E)の条件を全て満たす。

(A) (B) (C) 及び (E) はV-1に同じ。

(D) 1セット5個の試験片のうち一つ以上が 30.5 mm 下の綿を発火するフレイミング粒を滴下する。

NG: V-2の条件に一つでも達しない。

【0092】3. 成型時の揮発ガス及び変色：目視によって確認した。

【0093】ポリフェニレンエーテル、ポリスチレン系樹脂、ハロゲンフリー有機リン化合物及び無機質充填剤は以下のものを用いた。

ポリフェニレンエーテル(PPE)：ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、極限粘度[η]0.56 dL/g。

耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)：(商品名:HIPS H550、日本ポリスチレン(株)製)

ポリスチレン(GPPS)：(商品名:GPPS G690N、日本ポリスチレン(株)製)

芳香族リン酸エステル：(トリフェニルホスフェート(TPP)、和光純薬(株)製)

芳香族縮合リン酸エステル：1,3-フェニレンビス(2,6-ジキシレニルホスフェート)(商品名PX-200、大八化学工業(株)製)

無機質充填剤：チタン酸カリウム繊維(商品名:ティスマN、大塚化学(株)製)

ワラストナイト(商品名:バイタルW、大塚化学(株)製)。

【0094】合成例1(p-フェニレン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン化合物の合成)

フェノール103.5g(1.1モル)、水酸化ナトリウム44.0g(1.1モル)、水50g及びトルエン500mLの混合物を加熱還流し、水のみを系外に取り除くことにより、ナトリウムフェノラートのトルエン溶液を調製した。

【0095】前記反応と並行し、2リットル四ツ口フラスコにハイドロキノン16.5g(0.15モル)、フェノール94.1g(1.0モル)、水酸化リチウム31.1g(1.3モル)、水52g及びトルエン600mLを入れ、加熱還流し、水のみを系外に取り除くことにより、ハイドロキノンとフェノールのリチウム塩のトルエン溶液を調製した。このトルエン溶液に、ジクロロホスファゼンオリゴマー(3量体6.2%、4量体1.2%、5量体及び6量体11%、7量体3%、8量体以上12%の混合体)1.0ユニットモル(115.9g)を含む20%クロルベンゼン溶液580gを、攪拌下30℃以下で滴下した後、110℃で3時間攪拌反応した。次に、先に調製したナトリウムフェノラートのトルエン溶液を攪拌下で添加した後、110℃で4時間反応を継続した。

【0096】反応終了後、反応混合物を3%水酸化ナトリウム水溶液1.0リットルで3回洗浄し、次に、水1.0リットルで3回洗浄した後、有機層を減圧下で濃縮した。得られた生成物を80℃、3mmHg以下で11時間加熱真空乾燥し、架橋フェノキシホスファゼンの微黄色粉末211gを得た。

【0097】上記で得られた架橋フェノキシホスファゼンは、加水分解塩素0.04%、重量平均分子量(Mw)1100(ポリスチレン換算、GPC分析)、リン含有率及びCHN元素分析値による組成は、ほぼ[N=P(-O-p-Ph-O-)_{0.15}(-O-Ph)_{1.7}]であることが判明した。

【0098】TG/DTA分析(熱重量分析)では明確な融点は示さず、分解開始温度は306℃、5%重量減少温度は311℃であった。

【0099】また、アセチル化法によって残存水酸基の定量を行った結果、検出限界(サンプル1g当たりの水

酸基当量として: 1×10^{-6} 当量/g) 以下であった。尚、検出限界は以下の合成例においても同数値である。

【0100】合成例2(2, 2-ビス(p-オキシフェニル)イソプロピリデン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン化合物の合成)

フェノール65.9 g (0.7モル) 及びトルエン50.0 mlを1リットル四ツ口フラスコに入れ、攪拌下、内部の液温を25°Cに保ちつつ、金属ナトリウム0.65グラム原子14.9 gを細かく裁断して投入した。投入終了後77~113°Cで金属ナトリウムが完全に消失するまで8時間攪拌を続け、ナトリウムフェノラート溶液を調製した。

【0101】前記反応と並行し、ビスフェノール-A 57.1 g (0.25モル)、フェノール103.5 g (1.1モル) 及びテトラヒドロフラン(THF) 80.0 mlを3リットル四ツ口フラスコに入れ、攪拌下、内部の液温を25°C以下に保ちつつ、金属リチウム1.6グラム原子11.1 gを細かく裁断して投入した。投入終了後、61~68°Cで金属リチウムが完全に消失するまで、8時間攪拌を続けた。このスラリー溶液にジクロルホスファゼンオリゴマー(濃度: 37%、クロルベンゼン溶液313 g、組成: 3量体75%、4量体17%、5及び6量体6%、7量体1%、8量体以上1%の混合体) 1.0ユニットモル(115.9 g)を攪拌下、内部の液温を20°C以下に保ちつつ、1時間かけて滴下した後、80°Cで2時間反応した。次いで攪拌下、内部の液温を20°Cに保ちつつ、別途調製したナトリウムフェノラート溶液を1時間かけて添加した後、80°Cで5時間反応をした。

【0102】反応終了後、反応混合物を濃縮しTHFを除き、新たにトルエン1リットルを添加した。このトルエン溶液を2%NaOH 1リットルで3回洗浄、次に、水1.0リットルで3回洗浄した後、有機層を減圧下で濃縮した。得られた生成物を80°C、3mmHg以下で11時間加熱真空乾燥し、架橋フェノキシホスファゼンの白色粉末229 gを得た。

【0103】上記で得られた架橋フェノキシホスファゼンは、加水分解塩素0.07%、重量平均分子量(Mw) 1130(ポリスチレン換算、GPC分析)、リン含有率及びCHN元素分析値による組成は [N=P(-O-Ph-C(CH₃)₂-Ph-O-)_{0.25}(-O-Ph)_{1.50}] であった。

【0104】TG/DTA分析では明確な融点は示さず、分解開始温度は308°C、5%重量減少温度は313°Cであった。また残存水酸基量は検出限界以下であった(アセチル化法)。

【0105】合成例3(メタフェニレン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン化合物の合成)
ハイドロキノンに代えてレゾルシノールを用い、合成例1と同様に反応と処理を行い、架橋フェノキシホスファ

ゼンの白色粉末209 gを得た。

【0106】上記で得られた架橋フェノキシホスファゼンは、加水分解塩素0.08%、重量平均分子量(Mw) 1080(ポリスチレン換算、GPC分析)、リン含有率及びCHN元素分析値による組成は、[N=P(-O-m-Ph-O-)_{0.15}(-O-Ph)_{1.7}] であった。

【0107】TG/DTA分析では明確な融点は示さず、分解開始温度は304°C、5%重量減少温度は311°Cであった。また、残存水酸基量は検出限界以下であった(アセチル化法)。

【0108】合成例4(4, 4'-スルホニルジフェニレン基(ビスフェノール-S残基)による架橋構造を有するフェノキシホスファゼンの合成)

フェノール103.5 g (1.1モル) 及びTHF 50.0 mlを1リットル四ツ口フラスコに入れ、攪拌下、内部の液温を25°Cに保ちつつ、金属ナトリウム1.1グラム原子25.3 gを細かく裁断して投入した。投入終了後65~72°Cで金属ナトリウムが完全に消失するまで5時間攪拌を続けた。

【0109】前記反応と並行し、1リットル四つ口フラスコで、フェノール94.1 g (1.0モル) とビスフェノール-S 6.26 g (0.025モル) をTHF 50.0 mlに溶解し、25°C以下で金属ナトリウム1.05グラム原子の碎片24.1 gを投入し、投入終了後1時間かけて61°Cまで昇温、61~68°Cで6時間攪拌を続け、ナトリウムフェノラート混合溶液を調製した。この溶液をジクロルホスファゼンオリゴマー(3量体62%、4量体12%、5量体及び6量体11%、7量体3%、8量体以上12%の混合体) 1.0ユニットモル(115.9 g)を含む20%クロルベンゼン溶液580 gに、25°C以下の冷却・攪拌下で滴下後、71~73°Cで5時間攪拌反応した。次に、先に調製したナトリウムフェノラート溶液を滴下した後、71~73°Cで3時間反応を継続し、ナトリウムフェノラートを調製した。

【0110】反応終了後、反応混合物を濃縮し、クロルベンゼン50.0 mlに再溶解した後、5%NaOH水洗浄を3回、5%硫酸洗浄、5%重曹水洗浄、水洗3回を行い、濃縮乾固し、架橋フェノキシホスファゼンの淡黄色のワックス状物216 gを得た。

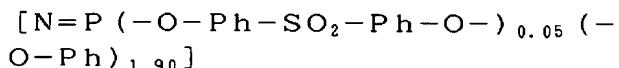
【0111】上記で得られた架橋フェノキシホスファゼンは、加水分解塩素0.05%、重量平均分子量(Mw) 1030(ポリスチレン換算)であり、燐含有率及びCHN元素分析値により組成はほぼ [N=P(-O-Ph-SO₂-Ph-O-)_{0.025}(-O-Ph)_{1.95}] と決定した。

TG/DTA分析: 融解温度Tm: 103°C、分解開始温度: 321°C、5%重量減少温度: 332°C
残存水酸基量: 検出限界以下(アセチル化法)。

【0112】合成例5 (4, 4' -スルホニルジフェニレン基(ビスフェノール-S残基)による架橋構造を有するフェノキシホスファゼンの合成)

フェノール37.6g (0.4モル) 及び金属ナトリウム0.4グラム原子9.2g を用い、合成例4と同様にして、ナトリウムフェノラートを調製した。

【0113】また、フェノール160.0g (1.70モル)、ビスフェノール-S 12.5g (0.05モル) 及び金属ナトリウム1.8グラム原子 (41.4g) を用い、合成例4と同様にしてナトリウムフェノラートとナトリウムジフェノラートとの混合物を調製した。この混合物を、ジクロルホスファゼンオリゴマー (3量体6.2%、4量体1.2%、5量体及び6量体11%、7量体3%、8量体以上12%の混合体) 1.0ユニットモル (115.9g) を含む20%クロルベンゼン溶液580gに、25°C以下の冷却・攪拌下で滴下し、以下合成例4と同様に操作し、架橋フェノキシホスファゼンの淡黄色ワックス状物218gを得、分析の結果以下の化合物であることを確認した。



残存塩素: 0.01%以下

重量平均分子量Mw: 1080 (ポリスチレン換算)

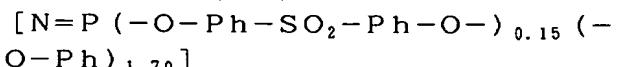
TG/DTA分析: 融解温度Tm: 103°C、分解開始温度: 320°C、5%重量減少温度: 334°C

残存水酸基量: 検出限界以下。

【0114】合成例6 (4, 4' -スルホニルジフェニレン基(ビスフェノール-S残基)による架橋構造を有するフェノキシホスファゼンの合成)

フェノール37.6g (0.4モル) 及び金属ナトリウム0.4グラム原子9.2g を用い、合成例4と同様にして、ナトリウムフェノラートを調製した。

【0115】また、フェノール141.2g (1.50モル)、ビスフェノール-S 37.5g (0.15モル) 及び金属ナトリウム1.8グラム原子41.4g を用い、合成例4と同様にしてナトリウムフェノラートとナトリウムジフェノラートとの混合物を調製した。この混合物を、ジクロルホスファゼンオリゴマー (3量体6.2%、4量体1.2%、5量体及び6量体11%、7量体3%、8量体以上12%の混合体) 1.0ユニットモル (115.9g) を含む20%クロルベンゼン溶液580gに、25°C以下の冷却・攪拌下で滴下し、以下合成例4と同様に操作し、架橋フェノキシホスファゼンの淡黄色ワックス状物217gを得、分析の結果以下の化合物であることを確認した。



残存塩素: 0.03%

重量平均分子量Mw: 1150 (ポリスチレン換算)

TG/DTA分析: 融解温度Tm: 検出不可、分解開始

温度: 318°C、5%重量減少温度: 335°C

残存水酸基量 (アセチル化法): 検出限界以下。

【0116】合成例7 (4, 4' -オキシジフェニレン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼンの合成)

フェノール94.1g (1.0モル) 及び金属ナトリウム1.0グラム原子23.0g を用い、合成例4と同様にして、ナトリウムフェノラートを調製した。

【0117】また、フェノール94.1g (1.0モル)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル20.2g (0.10モル) 及び金属ナトリウム1.2グラム原子27.6g を用い、合成例4と同様にしてナトリウムフェノラートとナトリウムジフェノラートとの混合物を調製した。この混合物を、ジクロルホスファゼンオリゴマー (3量体6.2%、4量体1.2%、5量体及び6量体11%、7量体3%、8量体以上12%の混合体) 1.0ユニットモル (115.9g) を含む20%クロルベンゼン溶液580gに、25°C以下の冷却・攪拌下で滴下し、以下合成例4と同様に操作し、架橋フェノキシホスファゼンの淡黄色ワックス状物211gを得、分析の結果以下の化合物であることを確認した。

【0118】 $[N=P(-O-Ph-O-Ph-O-)]_{0.1}(-O-Ph)_{1.8}]$
残存塩素: 0.01%以下
重量平均分子量Mw: 1100 (ポリスチレン換算)
TG/DTA分析: 融解温度Tm: 検出不可、分解開始温度: 321°C、5%重量減少温度: 328°C
残存水酸基量 (アセチル化法): 検出限界以下。

【0119】合成例8 (4, 4' -オキシジフェニレン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼンの合成)

フェノール94.1g (1.0モル) 及び金属ナトリウム1.2グラム原子27.6g を用い、合成例4と同様にして、ナトリウムフェノラートを調製した。

【0120】また、フェノール94.1g (1.0モル)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル40.4g (0.20モル) 及び金属ナトリウム1.2グラム原子27.6g を用い、合成例4と同様にしてナトリウムフェノラートとナトリウムジフェノラートとの混合物を調製した。この混合物を、ジクロルホスファゼンオリゴマー (3量体6.2%、4量体1.2%、5量体及び6量体11%、7量体3%、8量体以上12%の混合体) 1.0ユニットモル (115.9g) を含む20%クロルベンゼン溶液580gに、25°C以下の冷却・攪拌下で滴下し、以下合成例4と同様に操作し、架橋フェノキシホスファゼンの淡黄色ワックス状物212gを得、分析の結果以下の化合物であることを確認した。

【0121】 $[N=P(-O-Ph-O-Ph-O-)]_{0.2}(-O-Ph)_{1.6}]$
残存塩素: 0.02%

重量平均分子量Mw: 1220 (ポリスチレン換算)
 TG/DTA分析: 融解温度Tm: 検出できず、分解開始温度: 306°C、5%重量減少温度: 321°C
 残存水酸基量 (アセチル化法): 検出限界以下。

【0122】合成例9 (4, 4'-チオジフェニレン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼンの合成)

フェノール94.1g (1.0モル) 及び金属ナトリウム1.0グラム原子23.0gを用い、合成例4と同様にして、ナトリウムフェノラートを調製した。

【0123】また、フェノール94.1g (1.0モル)、4, 4'-チオジフェノール21.8g (0.10モル) 及び金属ナトリウム1.2グラム原子27.6gを用い、合成例4と同様にしてナトリウムフェノラートとナトリウムジフェノラートとの混合物を調製した。この混合物を、ジクロルホスファゼンオリゴマー (3量体6.2%、4量体1.2%、5量体及び6量体1.1%、7量体3%、8量体以上1.2%の混合体) 1.0ユニットモル (115.9g) を含む20%クロルベンゼン溶液580gに、25°C以下の冷却・攪拌下で滴下し、以下合成例4と同様に操作し、架橋フェノキシホスファゼンの淡黄色高粘性物215gを得、分析の結果以下の化合物であることを確認した。

【0124】 $[N=P(-O-Ph-S-Ph-O-)]_{0.1}(-O-Ph)_{1.8}]$

残存塩素: 0.07%

重量平均分子量Mw: 1210 (ポリスチレン換算)
 TG/DTA分析: 融解温度Tm: 検出できず、分解開始温度: 337°C、5%重量減少温度: 342°C
 残存水酸基量 (アセチル化法): 検出限界以下。

【0125】合成例10 (4, 4'-チオジフェニレン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼンの合成)

フェノール94.1g (1.0モル) 及び金属ナトリウム1.0グラム原子23.0gを用い、合成例4と同様にして、ナトリウムフェノラートを調製した。

【0126】また、フェノール94.1g (1.0モル)、4, 4'-チオジフェノール43.7g (0.20モル) 及び金属ナトリウム1.2グラム原子27.6gを用い、合成例4と同様にしてナトリウムフェノラートとナトリウムジフェノラートとの混合物を調製した。この混合物を、ジクロルホスファゼンオリゴマー (3量体6.2%、4量体1.2%、5量体及び6量体1.1%、7量体3%、8量体以上1.2%の混合体) 1.0ユニットモル (115.9g) を含む20%クロルベンゼン溶液580gに、25°C以下の冷却・攪拌下で滴下し、以下合成例4と同様に操作し、架橋フェノキシホスファゼンの淡黄色高粘性物217gを得、分析の結果以下の化合物であることを確認した。

【0127】 $[N=P(-O-Ph-S-Ph-O-)]_{0.2}$

$_{0.2}(-O-Ph)_{1.6}]$

残存塩素: 0.01%

重量平均分子量Mw: 1320 (ポリスチレン換算)

TG/DTA分析: 融解温度Tm: 検出できず、分解開始温度: 341°C、5%重量減少温度: 347°C
 残存水酸基量 (アセチル化法): 検出限界以下。

【0128】合成例11 (4, 4'-ジフェニレン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼンの合成)
 フェノール94.1g (1.0モル) 及び金属ナトリウム1.0グラム原子23.0gを用い、合成例4と同様にして、ナトリウムフェノラートを調製した。

【0129】また、フェノール94.1g (1.0モル)、4, 4'-ジフェノール18.6g (0.10モル) 及び金属ナトリウム1.2グラム原子27.6gを用い、合成例4と同様にしてナトリウムフェノラートとナトリウムジフェノラートとの混合物を調製した。この混合物を、ジクロルホスファゼンオリゴマー (3量体6.2%、4量体1.2%、5量体及び6量体1.1%、7量体3%、8量体以上1.2%の混合体) 1.0ユニットモル (115.9g) を含む20%クロルベンゼン溶液580gに、25°C以下の冷却・攪拌下で滴下し、以下合成例4と同様に操作し、架橋フェノキシホスファゼンの淡黄色高粘性物208gを得、分析の結果以下の化合物であることを確認した。

【0130】 $[N=P(-O-Ph-Ph-O-)]_{0.1}(-O-Ph)_{1.8}]$

残存塩素: 0.01%

重量平均分子量Mw: 1210 (ポリスチレン換算)

TG/DTA分析: 融解温度Tm: 検出できず、分解開始温度: 338°C、5%重量減少温度: 349°C
 残存水酸基量 (アセチル化法): 検出限界以下。

【0131】合成例12 (4, 4'-ジフェニレン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼンの合成)
 フェノール94.1g (1.0モル) 及び金属ナトリウム1.0グラム原子23.0gを用い、合成例4と同様にして、ナトリウムフェノラートを調製した。

【0132】また、フェノール94.1g (1.0モル)、4, 4'-ジフェノール37.2g (0.20モル) 及び金属ナトリウム1.2グラム原子27.6gを用い、合成例4と同様にしてナトリウムフェノラートとナトリウムジフェノラートとの混合物を調製した。この混合物を、ジクロルホスファゼンオリゴマー (3量体6.2%、4量体1.2%、5量体及び6量体1.1%、7量体3%、8量体以上1.2%の混合体) 1.0ユニットモル (115.9g) を含む20%クロルベンゼン溶液580gに、25°C以下の冷却・攪拌下で滴下し、以下合成例4と同様に操作し、架橋フェノキシホスファゼンの淡黄色高粘性物211gを得、分析の結果以下の化合物であることを確認した。

【0133】 $[N=P(-O-Ph-Ph-O-)]_{0.2}$

(-O-Ph)_{1.6}]

残存塩素: 0.01%

重量平均分子量Mw: 1350 (ポリスチレン換算)

TG/DTA分析: 融解温度Tm: 検出できず、分解開始温度: 336°C、5%重量減少温度: 347°C

残存水酸基量 (アセチル化法): 検出限界以下。

【0134】実施例1

ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)80部、耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)10部及びポリスチレン(GPPS)10部からなる樹脂成分100重量部に、難燃化剤として合成例1で製造した架橋フェノキシホスファゼン化合物5部を添加してミキサーで混合後、25mm 2軸混練機を用いて溶融混練し、難燃性樹脂組成物を得た。

【0135】この組成物を射出成型により1/16インチの厚さの試験片を作製し、UL-94の試験法に基づく難燃性の評価とASTMのD-648に準じて熱変形温度の測定を行った。この結果、難燃性はV-O、熱変形温度は150°Cであり、成型時にジューシングは認められなかった。

【0136】実施例2~12

合成例2~12で製造した架橋フェノキシホスファゼン化合物を使用する以外は、実施例1と同様にして、難燃性樹脂組成物を得た。

【0137】実施例13

更にワラストナイト15部を添加する以外は、実施例1と同様にして、難燃性樹脂組成物を得た。

【0138】実施例14

合成例1で製造した架橋フェノキシホスファゼン化合物に代えて、合成例2で製造した架橋フェノキシホスファゼン化合物3部及び1,3-フェニレンビス(2,6-ジキシレニルホスフェート)(PX-200)1部を使用する以外は、実施例1と同様にして、難燃性樹脂組成物を得た。

【0139】比較例1~3

合成例1で製造した架橋フェノキシホスファゼン化合物に代えて、TPP 5部(比較例1)又はPX-200 5部(比較例2)を配合するか或いは難燃剤を配合しない(比較例3)以外は、実施例1と同様にして、難燃性樹脂組成物を得た。

【0140】上記実施例2~14で得られる難燃性樹脂組成物及び比較例1~3で得られる難燃性樹脂組成物を用い、実施例1と同様にして、試験片の作製及び評価を行った。これらの結果を表1に示す。

【0141】尚、比較例1の樹脂組成物は、成型時にジューシングが認められた。また、比較例3の樹脂組成物は難燃性を全く示さなかった。

【0142】

【表1】

	樹脂成分 (部)	架橋ホスファゼン化合物 (部)	他の難燃剤又は無機質充填剤 (部)	熱変形温 度 (°C)	難燃性 試験 UL-94
実 施 例	1 100	合成例1:5	—	150	V-O
	2 100	合成例2:5	—	151	V-O
	3 100	合成例3:5	—	151	V-O
	4 100	合成例4:5	—	150	V-O
	5 100	合成例5:5	—	151	V-O
	6 100	合成例6:5	—	151	V-O
	7 100	合成例7:5	—	151	V-O
	8 100	合成例8:5	—	150	V-O
	9 100	合成例9:5	—	150	V-O
	10 100	合成例10:5	—	151	V-O
	11 100	合成例11:5	—	150	V-O
	12 100	合成例12:5	—	151	V-O
	13 100	合成例1:5	バイスターW:15	150	V-O
	14 100	合成例2:3	PX-200:1	148	V-O
比 較 例	1 100	—	TPP:5	128	V-O
	2 100	—	PX-200:5	138	V-O
	3 100	—	—	168	NG

【0143】表1中、樹脂成分はPPE/PS樹脂=80/20の混合物である。ワラストナイトは無機充填剤、PX-200及びTPPはハロゲンフリー有機リン化合物である。

【0144】実施例15

ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)50部、耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)25部及びポリスチレン(GPPS)25部からなる樹脂成分100重量部に、合成例1で製造した架橋フェノキシホスファゼン化合物15部と難燃助剤としてメラミン・シアヌ

レート10部を添加してミキサーで混合後、25mm 2軸混練機を用いて溶融混練し、難燃性樹脂組成物を得た。

【0145】この組成物を射出成型により1/16インチの厚さの試験片を作製し、UL-94の試験法に基づく難燃性の評価とASTMのD-648に準じて熱変形温度の測定を行った。この結果、難燃性はV-0、熱変形温度は101°Cであり、成型時にジューシングは認められなかった。

【0146】実施例16～26

合成例1で製造した架橋フェノキシホスファゼン化合物に代えて、合成例2～12で製造した架橋フェノキシホスファゼン化合物を使用する以外は、実施例15と同様にして、難燃性樹脂組成物を得た。

【0147】実施例27

合成例1で製造した架橋フェノキシホスファゼン化合物に代えて、合成例3で製造した架橋フェノキシホスファゼン化合物を使用し、更にチタン酸カリウム纖維（ティスモN）15部を添加する以外は、実施例15と同様にして、難燃性樹脂組成物を得た。

【0148】実施例28

合成例1で製造した架橋フェノキシホスファゼン化合物

に代えて、合成例4で製造した架橋フェノキシホスファゼン化合物10部と、1,3-フェニレンビス(2,6-ジキシレニルホスフェート)(PX-200)2部とを使用する以外は、実施例15と同様にして、難燃性樹脂組成物を得た。

【0149】比較例4～7

合成例1で製造した架橋フェノキシホスファゼン化合物に代えて、TPP 15部（比較例4）又はPX-200 15部（比較例5）を配合するか、難燃剤のみを配合せず且つ難燃助剤の配合量を20部とする（比較例6）か、或いは難燃剤と難燃助剤の両方を配合しない（比較例7）以外は、実施例15と同様にして、難燃性樹脂組成物を得た。

【0150】上記実施例16～28で得られる難燃性樹脂組成物及び比較例4～7で得られる難燃性樹脂組成物を用い、実施例15と同様にして、試験片の作製及び評価を行った。これらの結果を表2に示す。

【0151】尚、比較例4の樹脂組成物は、成型時にジューシングが認められた。また、比較例7の樹脂組成物は難燃性を全く示さなかった。

【0152】

【表2】

		樹脂成分 (部)	架橋ホスファゼン化合物 (部)	他の難燃剤、難燃助剤 又は無機質充填剤 (部)	熱変形温 度 (°C)	難燃性試験 UL-94
実 施 例	15	100	合成例1:15	メラミン・シアヌレート:15	101	V-0
	16	100	合成例2:15	メラミン・シアヌレート:15	102	V-0
	17	100	合成例3:15	メラミン・シアヌレート:15	101	V-0
	18	100	合成例4:15	メラミン・シアヌレート:15	102	V-0
	19	100	合成例5:15	メラミン・シアヌレート:15	102	V-0
	20	100	合成例6:15	メラミン・シアヌレート:15	102	V-0
	21	100	合成例7:15	メラミン・シアヌレート:15	101	V-0
	22	100	合成例8:15	メラミン・シアヌレート:15	101	V-0
	23	100	合成例9:15	メラミン・シアヌレート:15	102	V-0
	24	100	合成例10:15	メラミン・シアヌレート:15	102	V-0
比 較 例	25	100	合成例11:15	メラミン・シアヌレート:15	102	V-0
	26	100	合成例12:15	メラミン・シアヌレート:15	101	V-0
	27	100	合成例3:15 ティスモN:15	メラミン・シアヌレート:15	101	V-0
	28	100	合成例4:10 PX-200:2 メラミン・シアヌレート:15		100	V-0
比 較 例	4	100	—	TPP:15 メラミン・シアヌレート:15	92	V-2
	5	100	—	PX-200:15 メラミン・シアヌレート:15	97	V-2
	6	100	—	メラミン・シアヌレート:20	105	NG
	7	100	—	—	105	NG

【0153】表2中、樹脂成分はPPE/PS樹脂=50/50の混合物である。

【0154】実施例29

ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル

20部、耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)40部及びポリスチレン(GPPS)40部からなる樹脂成分100重量部に、難燃剤として合成例1で製造した架橋フェノキシホスファゼン化合物20部と難燃助剤としてメ

ラミン・シアヌレート 20部を添加してミキサーで混合後、25mm 2軸混練機を用いて溶融混練し、難燃性樹脂組成物を得た。

【0155】この組成物を射出成型により1/16インチの厚さの試験片を作製し、UL-94の試験法に基づく難燃性の評価とASTMのD-648に準じて熱変形温度の測定を行った。この結果、難燃性はV-0、熱変形温度は82°Cであり、成型時にジューシングは認められなかった。

【0156】実施例30~40

合成例1で製造した架橋フェノキシホスファゼン化合物に代えて、合成例2~12で製造した架橋フェノキシホスファゼン化合物を使用する以外は、実施例29と同様にして、難燃性樹脂組成物を得た。

【0157】実施例41

合成例1で製造した架橋フェノキシホスファゼン化合物に代えて、合成例5で製造した架橋フェノキシホスファゼン化合物20部を使用し、更にチタン酸カリウム繊維(ティスモN)15部を添加する以外は、実施例29と同様にして、難燃性樹脂組成物を得た。

【0158】実施例42

合成例1で製造した架橋フェノキシホスファゼン化合物

に代えて、合成例6で製造した架橋フェノキシホスファゼン化合物12部と、トリフェニルホスフェート(TPP)4部とを使用する以外は、実施例29と同様にして、難燃性樹脂組成物を得た。

【0159】比較例8~11

合成例1で製造した架橋フェノキシホスファゼン化合物に代えて、TPP 20部(比較例8)又はPX-200 20部(比較例9)を配合するか、難燃剤のみを配合せず且つ難燃助剤の配合量を30部とする(比較例10)か、或いは難燃剤と難燃助剤の両方を配合しない(比較例11)以外は、実施例29と同様にして、難燃性樹脂組成物を得た。

【0160】上記実施例29~42で得られる難燃性樹脂組成物及び比較例8~11で得られる難燃性樹脂組成物を用い、実施例29と同様にして、試験片の作製及び評価を行った。これらの結果を表3に示す。

【0161】尚、比較例8の樹脂組成物は、成型時に激しいジューシングが認められた。また、比較例11の樹脂組成物は難燃性を全く示さなかった。

【0162】

【表3】

		樹脂成分 (部)	架橋ホスファゼン化合物 (部)	他の難燃剤、難燃助剤 又は無機質充填剤 (部)	熱変形温 度 (°C)	難燃性 試験 UL-94
実 施 例	29	100	合成例1:20	メラミン・シアヌレート:20	82	V-0
	30	100	合成例2:20	メラミン・シアヌレート:20	81	V-0
	31	100	合成例3:20	メラミン・シアヌレート:20	81	V-0
	32	100	合成例4:20	メラミン・シアヌレート:20	82	V-0
	33	100	合成例5:20	メラミン・シアヌレート:20	82	V-0
	34	100	合成例6:20	メラミン・シアヌレート:20	82	V-0
	35	100	合成例7:20	メラミン・シアヌレート:20	82	V-0
	36	100	合成例8:20	メラミン・シアヌレート:20	81	V-0
	37	100	合成例9:20	メラミン・シアヌレート:20	82	V-0
	38	100	合成例10:20	メラミン・シアヌレート:20	82	V-0
	39	100	合成例11:20	メラミン・シアヌレート:20	82	V-0
	40	100	合成例12:20	メラミン・シアヌレート:20	81	V-0
比 較 例	41	100	合成例5:20 ティスモN:15	メラミン・シアヌレート:20	81	V-0
	42	100	合成例6:12 TPP:4 メラミン・シアヌレート:20		80	V--0
	8	100	—	TPP:20 メラミン・シアヌレート:20	75	V-2
	9	100	—	PX-200:20 メラミン・シアヌレート:20	78	V-2
	10	100	—	メラミン・シアヌレート:30	86	NG
	11	100	—	—	85	NG

【0163】表3中、樹脂成分はPPE/PS樹脂=2

0/80の混合物である。

フロントページの続き

(51) Int.C1.⁷
 C O 8 K 5/5399
 C O 8 L 25/04
 85/02

識別記号

F I
 C O 8 K 5/5399
 C O 8 L 25/04
 85/02

テ-マコード(参考)

(72)発明者 薮原 忠男
 徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化
 学株式会社徳島研究所内
 (72)発明者 亀島 隆
 徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化
 学株式会社徳島研究所内
 (72)発明者 西岡 洋一
 徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化
 学株式会社徳島研究所内

(72)発明者 高瀬 裕行
 徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化
 学株式会社徳島研究所内
 F ターム(参考) 4F071 AA22 AA51 AB01 AB26 AC12
 AC15 AE07 AE17 AF47 AH07
 AH12 BA01 BB05 BB06 BC07
 4J002 BC03X CH07W CQ013 DE188
 DG048 DJ018 DJ038 DJ048
 DJ058 EU187 EW049 EW139
 EW156 FD018 FD133 FD136
 FD139 GN00 GQ00